

## PRODUCTION OF ALPHA-OLEFIN OLIGOMER

**Publication number:** JP11060511

**Publication date:** 1999-03-02

**Inventor:** ARAKI YOSHITAKE; NAKAMURA HIROFUMI

**Applicant:** MITSUBISHI CHEM CORP

**Classification:**

**- international:** *B01J31/26; C07B61/00; C07C2/24; C07C11/107; C07B61/00; B01J31/26; C07B61/00; C07C2/00; C07C11/00; C07B61/00; (IPC1-7): C07B61/00; C07C11/107; B01J31/26; C07C2/24*

**- European:**

**Application number:** JP19970227699 19970825

**Priority number(s):** JP19970227699 19970825

**Report a data error here**

### Abstract of JP11060511

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a method for producing an  $\alpha$ -olefin oligomer such as of 1-hexene in remarkably high yield, selectivity, and productivity by subjecting  $\alpha$ -olefin to oligomerization reaction while preventing any side products from adhering to the wall of the reactor.

**SOLUTION:** This method is to continuously produce an  $\alpha$ -olefin oligomer by subjecting  $\alpha$ -olefin to oligomerization reaction using a chrome-based catalyst, wherein there is used a reacting apparatus provided with a circulating flow channel running from a reactor to return thereto through the intermediary of a heat exchanger, the flow rate per hour through the channel is set to 3 to 10 times the quantity of the liquid remaining in the reactor, and the reaction is carried out under the condition that the temperature  $\theta$  of the refrigerant in the heat exchanger and the reaction temperature T satisfy the equation of  $100 \text{ deg.C} < \theta < T - 5 \text{ deg.C}$ .

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-60511

(43)公開日 平成11年(1999)3月2日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>  
 C 0 7 C 11/107  
 B 0 1 J 31/26  
 C 0 7 C 2/24  
 // C 0 7 B 61/00

識別記号

3 0 0

F I

C 0 7 C 11/107  
 B 0 1 J 31/26  
 C 0 7 C 2/24  
 C 0 7 B 61/00

X

3 0 0

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 6 頁)

(21)出願番号 特願平9-227699

(22)出願日 平成9年(1997)8月25日

(71)出願人 000003968

三菱化学株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目6番2号

(72)発明者 荒木 良剛

岡山県倉敷市潮通三丁目10番地 三菱化学  
株式会社水島事業所内

(72)発明者 中村 宏文

岡山県倉敷市潮通三丁目10番地 三菱化学  
株式会社水島事業所内

(74)代理人 弁理士 長谷川 暁司

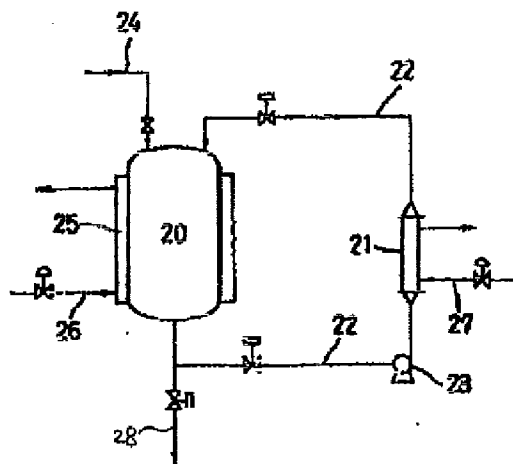
(54)【発明の名称】  $\alpha$ -オレフィン低重合体の製造方法

(57)【要約】

【課題】 反応器の壁面への福生ポリマーの付着を抑制しつつ、 $\alpha$ -オレフィンを低重合反応して1-ヘキセン等の $\alpha$ -オレフィン低重合体を極めて高収率、高選択率、且つ、高生産性で製造することができる工業的に有利な $\alpha$ -オレフィン低重合体の製造方法の提供。

【解決手段】 クロム系触媒を用いて、 $\alpha$ -オレフィンの低重合反応により $\alpha$ -オレフィン低重合体を連続的に製造するにおいて、反応器より熱交換器を経て反応器に戻る循環流路を有する反応装置を用い、該循環流路を流れる時間当たりの循環流量が反応器の液量の3~10倍とし、且つ、熱交換器の冷媒温度( $\theta$ )が反応温度( $T$ )に対し、

$100^{\circ}\text{C} < \theta < T - 5^{\circ}\text{C}$   
 の範囲で、反応を行う。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 クロム系触媒を用いて、 $\alpha$ -オレフィンの低重合反応により $\alpha$ -オレフィン低重合体を連続的に製造するにおいて、反応器より熱交換器を経て反応器に戻る循環流路を有する反応装置を用い、該循環流路を流れる時間当たりの循環流量が反応器の液量の3～10倍とし、且つ、熱交換器の冷媒温度( $\theta$ )が反応温度( $T$ )に対し、 $100^{\circ}\text{C} < \theta < T - 5^{\circ}\text{C}$ の範囲で、反応を行うことを特徴とする $\alpha$ -オレフィン低重合体の製造方法。

【請求項2】 クロム系触媒が少なくともクロム化合物(a)、アミン、アミドおよびイミドからなる群から選ばれた窒素含有化合物(b)、アルキルアルミニウム化合物(c)およびハロゲン含有化合物(d)の触媒成分の組み合わせたものである請求項1に記載の $\alpha$ -オレフィン低重合体の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は $\alpha$ -オレフィン低重合体の製造方法に関するものであり、特に、エチレンから1-ヘキセンを主体とした $\alpha$ -オレフィン低重合体を高収率、高選択率、且つ、高生産性で製造することができる工業的有利な $\alpha$ -オレフィン低重合体の製造方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】従来から、エチレン等の $\alpha$ -オレフィンの低重合方法として、クロム化合物と有機アルミニウム化合物から成るクロム系触媒を使用する方法が知られている。例えば、特公昭43-18707号公報には、クロムを含む6族の遷移金属化合物とポリヒドロカルビルアルミニウムオキシドからなるクロム系触媒を用いて、エチレンから1-ヘキセンとポリエチレンを得る方法が記載されている。また、特開平3-128904号公報には、クロム-ピロリル結合を有する化合物と金属アルキル又はレイス酸とを予め反応させて得られたクロム系触媒を使用して $\alpha$ -オレフィンを三量化する方法が記載されている。更に、特開平6-239920号公報には、クロム化合物、ピロール類、金属アルキル化合物およびハライド源を共通の溶媒で混合することにより得られた触媒を使用して、 $\alpha$ -オレフィンを低重合する方法が記載されている。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】ところで、上記のいずれの方法によっても相当量のポリマーの副生が避けられず、このポリマーの副生は工業的操作において重合反応器または装置類へのポリマーの付着や反応生成液からのポリマーの除去の問題を生じる。一般に重合反応器として、外部ジャケットまたは内部ジャケットを有する撹拌槽型反応器が工業的に用いられているが、上記 $\alpha$ -オレ

フィンの低重合反応に上記撹拌槽型反応器を使用する場合には副生するポリマーが上記外部ジャケットまたは内部ジャケットの壁面、特にジャケットの伝熱面に付着し、除熱効率を低下させるという問題を生ずる。上記 $\alpha$ -オレフィンの低重合反応において高生産性を達成するには反応熱の除熱効率をいかに向上させるかが重要な課題である。本発明は、反応器の壁面への副生ポリマーの付着を抑制しつつ、 $\alpha$ -オレフィンを低重合反応して1-ヘキセン等の $\alpha$ -オレフィン低重合体を極めて高収率、高選択率、且つ、高生産性で製造することができる工業的に有利な $\alpha$ -オレフィン低重合体の製造方法を提供することにある。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、従来技術の問題点を解決すべく鋭意検討を重ねた結果、反応器より外部冷却装置を経て循環流路を形成した反応装置を用いて、液循環量と外部冷却装置の冷媒温度を特定範囲に設定することにより、反応器および外部冷却装置への副生ポリマーの付着に伴う種々の障害を回避でき、上記目的が達成できることを見だし、本発明を完成した。本発明は、クロム系触媒を用いて、 $\alpha$ -オレフィンの低重合反応により $\alpha$ -オレフィン低重合体を連続的に製造するにおいて、反応器より熱交換器を経て反応器に戻る循環流路を有する反応装置を用い、該循環流路を流れる時間当たりの循環流量が反応器の液量の3～10倍とし、且つ、熱交換器の冷媒温度( $\theta$ )が反応温度( $T$ )に対し、 $100^{\circ}\text{C} < \theta < T - 5^{\circ}\text{C}$ の範囲で、反応を行うことを特徴とする $\alpha$ -オレフィン低重合体の製造方法、に存する。

## 【0005】

【発明の実施の形態】以下、添付図面に基づいて本発明を詳細に説明する。図1は、本発明で用いる反応装置の1例を示す概略図を示すもので、図において20は反応器、21は低重合反応液の加熱または冷却を行うための熱交換器、22は反応器20の底部より熱交換器21を経て反応器20の上部に至る循環配管である。また23は反応器20と熱交換器21との間の循環配管22に設けられた循環ポンプである。反応器20の上部には、複数の原料または触媒等の仕込み用の配管24が設けられ、また反応器20はジャケット25を備えている。ジャケット25には配管26により、また熱交換器21には配管27により、加熱または冷却用の媒体が供給される。

【0006】本発明の反応装置において、反応器20内に仕込まれた $\alpha$ -オレフィン、触媒成分、反応溶媒等の反応液は、循環ポンプ23の作用により、反応器20の底部より抜き出されて循環配管22より熱交換器21に至り、そこで冷却又は加熱された後、再び循環配管22を経て反応器20内の気相部または液相部に戻される。

本発明の反応装置における反応器20としては、攪拌機、バッフル、またはジャケット等が付設された従来周知の形式のものが用いられる。この攪拌機には、パドル、ファウドラ、プロペラ、タービン等の形式の攪拌翼のものが、必要に応じて平板、円筒、ヘアピンコイル等のバッフルとの組み合わせで用いられる。熱交換器21としては、多管式、コイル式、スパイラル式等、一般に使用されているものが適用可能であり、その加熱、冷却用の媒体には、蒸気、水などが用いられる。

【0007】本発明においては、上記した反応装置を用いて、循環配管22を循環する時間当たりの循環流量が反応器20内の反応流量の3〜10倍、好ましくは3〜8倍とし、且つ、熱交換器21の冷媒温度( $\theta$ )が反応温度( $T$ )に対し、

$$100^{\circ}\text{C} < \theta < T - 5^{\circ}\text{C}$$

の範囲で反応を行わせることを特徴とする。上記した時間当たりの循環流量が反応流量の3倍未満では、反応器20の内壁への副生ポリマーの付着を防止することができず、また10倍より多いと循環ポンプ23の容量が著しく増大し、工業的に不利になるので好ましくない。また冷媒温度( $\theta$ )が100℃未満では、反応液中に溶解状態で存在する副生ポリマーが熱交換器21のチューブ内壁で析出して付着するのを防止することができず、また $T - 5^{\circ}\text{C}$ より高い温度では、反応熱の除去が不十分となるので好ましくない。

【0008】本発明においては、 $\alpha$ -オレフィンの低重合反応で用いるクロム系触媒として、好ましくは少なくとも、クロム化合物(a)、アミン、アミドおよびイミドより成る群から選ばれる1種以上の窒素含有化合物(b)、アルキルアルミニウム化合物(c)およびハロゲン含有化合物(d)から調整された触媒を使用する。これらの4成分系のクロム系触媒としては、特開平8-3216号公報および特開平8-134131号公報に記載の各成分から成るものを用いることができる。

【0009】本発明で好ましく使用されるクロム化合物(a)は、一般式 $\text{CrX}_n$ で表される。ただし、該一般式中、Xは、任意の有機基又は無機基もしくは陰性原子、nは1から6の整数を表し、そしてnが2以上の場合、Xは同一又は相互に異なっても良い。クロムの価数は0価ないし6価であり、上記一般式中のnとしては2以上が好ましい。有機基としては、炭素数が1〜30の炭化水素基、カルボニル基、アルコキシ基、カルボキシ基、 $\beta$ -ジケトンナート基、 $\beta$ -ケトカルボキシ基、 $\beta$ -ケトエステル基およびアミド基等が例示される。また、無機基としては、硝酸基、硫酸基などのクロム塩形成基が挙げられ、陰性原子としては、酸素、ハロゲン等が挙げられる。好ましいクロム化合物(a)としては、クロム(II)アセテート、クロム(III)アセテート、クロム(III)-2-エチルヘキサノエート、クロム(III)ベンゾエート、クロム(III)ナフテネート等のクロ

ムのカルボン酸塩が用いられ、クロム(III)-2-エチルヘキサノエートが特に好ましい。

【0010】本発明で好ましく使用される窒素含有化合物(b)は、アミン、アミドおよびイミドから成る群から選ばれる1種以上の化合物である。アミンとしては、1級または2級のアミン、またはこれらの混合物である。本発明で使用するアミドの一つは、1級アミンまたは2級アミンから誘導される金属アミドまたはこれらの混合物であり、他の一つは酸アミドである。イミド類としては、1, 2-シクロヘキサンジカルボキシミド、スクシンイミド、フタルイミド、マレイミド等およびこれらの金属塩が挙げられる。好ましい窒素含有化合物(b)としては、2級アミンが用いられ、ピロール、2, 5-ジメチルピロール、3, 4-ジメチルピロール、3, 4-ジクロロピロール、2, 3, 4, 5-テトラクロロピロール、2-アセチルピロール等のピロールまたはその誘導体を用いるのが好ましい。特に好ましいのは、2, 5-ジメチルピロールである。

【0011】本発明で用いるアルキルアルミニウム化合物(c)としては、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム等のトリアルキルアルミニウムが用いられ、特に好ましいのはトリエチルアルミニウムである。

【0012】本発明で用いるハロゲン含有化合物(d)は、特開平8-134131号公報に記載の、3個以上のハロゲン原子を有する炭素数2以上の直鎖上ハロ炭化水素が用いられる。例えば1, 1, 1-トリクロロエタン、1, 1, 2, 2-テトラクロロエタン、ペンタクロロエタン、ヘキサクロロエタン等を用いるのが好ましい。

【0013】クロム系触媒は予め調整して反応器に供給しても良いが、触媒を構成する各成分を反応器に供給して反応器内で触媒を形成させることにより、より高い触媒活性を有する触媒を形成させることができる。触媒を構成する各成分を反応器に供給して、反応器内で触媒を形成させるには、クロム化合物(a)とアルキルアルミニウム化合物(c)とが、 $\alpha$ -オレフィン、特にエチレンの存在下で初めて接触する態様で各成分を供給するのが好ましい。このようにすると、エチレンの三量化反応が特に選択的に進行し、エチレンから1-ヘキセンを高収率で得ることができる。このような触媒の供給形態は、特開平8-3216号公報および特開平8-134131号公報に記載されているが、その幾つかの例を挙げれば次の通りである。

【0014】(1)クロム化合物(a)を含む溶液、窒素含有化合物(b)とアルキルアルミニウム化合物(c)とハロゲン含有化合物(d)とを含む溶液、および $\alpha$ -オレフィン、特にエチレンをそれぞれ反応領域に供給する方法。

(2)クロム化合物(a)と窒素含有化合物(b)とハ

ロゲン含有化合物(d)を含む溶液、アルキルアルミニウム化合物(d)を含む溶液、および $\alpha$ -オレフィン、特にエチレンをそれぞれ反応帯域に供給する方法。

(3) クロム化合物(a)とハロゲン含有化合物(d)を含む溶液、窒素含有化合物(b)とアルキルアルミニウム化合物(c)を含む溶液、および $\alpha$ -オレフィン、特にエチレンをそれぞれ反応帯域に供給する方法。

(4) クロム化合物(a)と窒素含有化合物(b)を含む溶液、アルキルアルミニウム化合物(c)とハロゲン含有化合物(d)を含む溶液、および $\alpha$ -オレフィン、特にエチレンをそれぞれ反応帯域に供給する方法。

(5) クロム化合物(a)、窒素含有化合物(b)、アルキルアルミニウム化合物(c)、ハロゲン含有化合物(d)および $\alpha$ -オレフィン、特にエチレンをそれぞれ別個に反応帯域に供給する方法。

【0015】反応器への触媒の供給量は、反応溶媒1リットルあたり、クロム化合物(a)が通常 $1.0 \times 10^{-7} \sim 0.5$ モル、好ましくは $1.0 \times 10^{-6} \sim 0.2$ モル、更に好ましくは $1.0 \times 10^{-6} \sim 0.05$ モルとなる量である。また、クロム化合物(a)に対する他の成分の使用比率は、クロム化合物(a)1モルにつき窒素含有化合物(b)は1~50モル、特に1~30モル、アルキルアルミニウム化合物(c)は1~200モル、特に10~150モル、ハロゲン含有化合物(d)は1~50モル、特に1~30モルを用いるのが好ましい。このような組成の触媒を用いると、ヘキセンの選択率が90%以上で、ヘキセンに占める1-ヘキセンの比率が99%以上の反応成績を容易に得ることができる。

【0016】本発明において、反応溶媒としては、ブタン、ペンタン、3-メチルペンタン、ヘキサン、ヘプタン、2-メチルヘキサン、オクタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、2,2,4-トリメチルペンタン、デカリン等の炭素数1~20の鎖状または脂環式の飽和炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、メシチレン、テトラリン等の芳香族炭化水素などが使用される。これらは、単独で使用する他、混合溶媒として使用することもできる。特に、反応溶媒としては、炭素数が4~10の鎖状飽和炭化水素または脂環式飽和炭化水素が好ましい。これらの溶媒を使用することにより、ポリマーの副生を抑制することができ、更に、脂環式炭化水素を使用した場合は、高い触媒活性が得られるという利点がある。

【0017】本発明において、反応温度としては105~250℃、好ましくは105~150℃、更に好ましくは120~150℃であり、反応圧力としては30~250 kg/cm<sup>2</sup>の範囲である。また、三量化反応は、反応溶媒中の $\alpha$ -オレフィンに対する $\alpha$ -オレフィン低重合体、特にエチレンに対する1-ヘキセンのモル比が0.05~1.0、特に0.10~0.80となるように行うのが好ましい。すなわち連続反応の場合に

は、反応溶媒中のエチレンと1-ヘキセンとのモル比が上記の範囲になるように、触媒濃度、反応圧力その他の条件を調節し、回分反応の場合には、モル比が上記の範囲にある時点において反応を中止させるのが好ましい。このようにすることにより、1-ヘキセンよりも沸点の高い成分の副生が抑制されて、1-ヘキセンの選択率が更に高められる。

【0018】また、反応器内に水素を存在させると、一般に触媒活性および三量体の選択率が向上する。水素の存在は、水素分圧として0.1~100 kg/cm<sup>2</sup>特に1~80 kg/cm<sup>2</sup>が好ましい。反応器から流出した反応液からの生成物の分離は常法に従って行うことができる。通常はまず適宜の固液分離装置を用いて反応液中の副生ポリマーを除去し、次いで蒸留により各成分に分離する。

【0019】

【実施例】以下、本発明を実施例、比較例により、更に詳細に説明するが、本発明は、その要旨を越えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。

【0020】<実施例1>仕込み配管24が、2本の触媒仕込み管24a、24b、溶媒仕込み管24c、原料仕込み管24d(24a、24b、24c、24dは図示せず)からなり、および反応液抜き出し管28を備えた内容積2m<sup>3</sup>のステンレス製のジャケット付き反応器と伝熱面積が1.5m<sup>2</sup>のシェルアンドチューブ型多管式熱交換器と循環ポンプとして流量が調節できる能力15m<sup>3</sup>/Hr、揚程7.5mのポンプとを図1に示すように配管、バルブ等を介して接続した。上記反応器に一方の触媒仕込み管から2,5-ジメチルピロール(0.006モル/リットル)、トリエチルアルミニウム(0.08モル/リットル)およびヘキサクロエタン(0.008モル/リットル)の混合n-ヘプタン溶液を15リットル/Hrの供給速度で連続的に供給した。他方の触媒仕込み管からCr(III)2-エチルヘキサノエート(0.002モル/リットル)のn-ヘプタン溶液を15リットル/Hrの供給速度で連続的に供給した。溶媒仕込み管24cからn-ヘプタンを4.5m<sup>3</sup>/Hrの供給速度で連続的に供給した。その後、外部への循環を開始すると共に反応器ジャケットおよび熱交換器に熱水を通して昇温しながらエチレンを全圧が70 kg/cm<sup>2</sup>Gとなるように原料仕込み管24dよりエチレンを連続的に供給して、エチレンの低重合反応を行わせた。外部への循環量を10.5m<sup>3</sup>/Hrに設定し、熱交換器に120℃のスチームを供給した。また配管26よりスチームを供給して反応器内温を140℃に保った。反応器からは内溶液が1.5m<sup>3</sup>になるように反応液抜き出し管28から反応液を抜き出した。720Hr反応後、反応器内壁面および熱交換器チューブ内壁面へのポリマースケールはほとんどなかった。結果を表1に示す。

【0021】＜実施例2＞外部への循環量を7.5m<sup>3</sup>/Hrにして熱交換器に105℃のスチームを供給し、反応器内温を120℃に保った以外は実施例1と同じ条件で反応を行った。720Hr反応後の反応器内壁面および熱交換器チューブ内壁面へのポリマースケールはほとんどなかった。

＜比較例1＞外部への循環量を3m<sup>3</sup>/Hrにした以外は実施例1と同じ条件で反応を行った。720Hr反応

後、反応器内壁面に局部的にポリマースケールが見受けられた。

＜比較例2＞熱交換器に90℃の熱水を供給し、反応器内温を140℃に保った以外は実施例1と同じ条件で反応を行った。720Hr反応後、熱交換器チューブ内壁面に局部的にポリマースケールが見受けられた。

【0022】

【表1】表1

|                                | 実施例1 | 実施例2 | 比較例1 | 比較例2 |
|--------------------------------|------|------|------|------|
| 外部循環量A<br>(m <sup>3</sup> /Hr) | 10.5 | 7.5  | 3    | 10.5 |
| 反応器液量B (m <sup>3</sup> )       | 1.5  | 1.5  | 1.5  | 1.5  |
| A/B                            | 7    | 5    | 2    | 7    |
| 反応温度 (℃)                       | 140  | 120  | 140  | 140  |
| 冷媒温度 (℃)                       | 120  | 105  | 120  | 90   |
| 反応器内壁<br>ポリマースケール              | ○    | ○    | ×    | ○    |
| 熱交換器チューブ内壁<br>ポリマースケール         | ○    | ○    | ○    | ×    |

注) 反応器内壁ポリマースケールおよび熱交換器チューブ内壁ポリマースケールは、720Hr反応後のポリマースケール付着状況を下記の基準により目視判定した。

○：スケールの付着がほとんどない。

×：局部的にスケールの付着が認められた。

【0023】

【発明の効果】本発明方法によれば、反応器および外部冷却装置への副生ポリマーの付着を防止できるので、除熱効率が低下するという問題を回避でき、 $\alpha$ -オレフィン低重合体を極めて高収率、高選択率、且つ、高生産率で製造することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明で用いる反応装置の1例を示す概略図である。

【符号の説明】

- 20 反応器
- 21 熱交換器
- 22 循環配管
- 23 循環ポンプ
- 24 仕込み配管
- 25 ジャケット
- 26 配管
- 27 配管
- 28 反応液抜き出し管

【例 1】

